

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-220926

(43)Date of publication of application : 05.08.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

(21)Application number : 2003-007182

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 15.01.2003

(72)Inventor : KOMORI TOMOYUKI
WATANABE SHOICHIRO

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an orientation of a negative electrode activator itself in order to improve quick charging characteristics and high rate discharging characteristics of a battery.

SOLUTION: On the negative electrode for a nonaqueous electrolyte secondary battery with graphite grains capable of storing and releasing lithium as a main material and having a mixture layer containing a binding agent and a non-metallic conductive agent formed on a collector, the graphite grains have an average diameter of 10 to 25 μ m and a specific surface area of 1.0 to 5.0 m²/g, and a peak strength ratio R corresponding to lattice planes (110) and (004) of the graphite grains obtained by the X-ray diffraction of the mixture layer is not less than 0.4, and the mixture layer is formed in a magnetic field perpendicular to the mixture layer through a whole or a part of the process of forming the mixture layer on the current collector.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2004-220926
(P2004-220926A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004. 8. 5)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/04	
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-7182 (P2003-7182)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成15年1月15日 (2003. 1. 15)		松下電器産業株式会社
			大阪府門真市大字門真1006番地
		(74) 代理人	100097445
			弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100103355
			弁理士 坂口 智康
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(72) 発明者	小森 知行
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	渡邊 庄一郎
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		最終頁に続く	

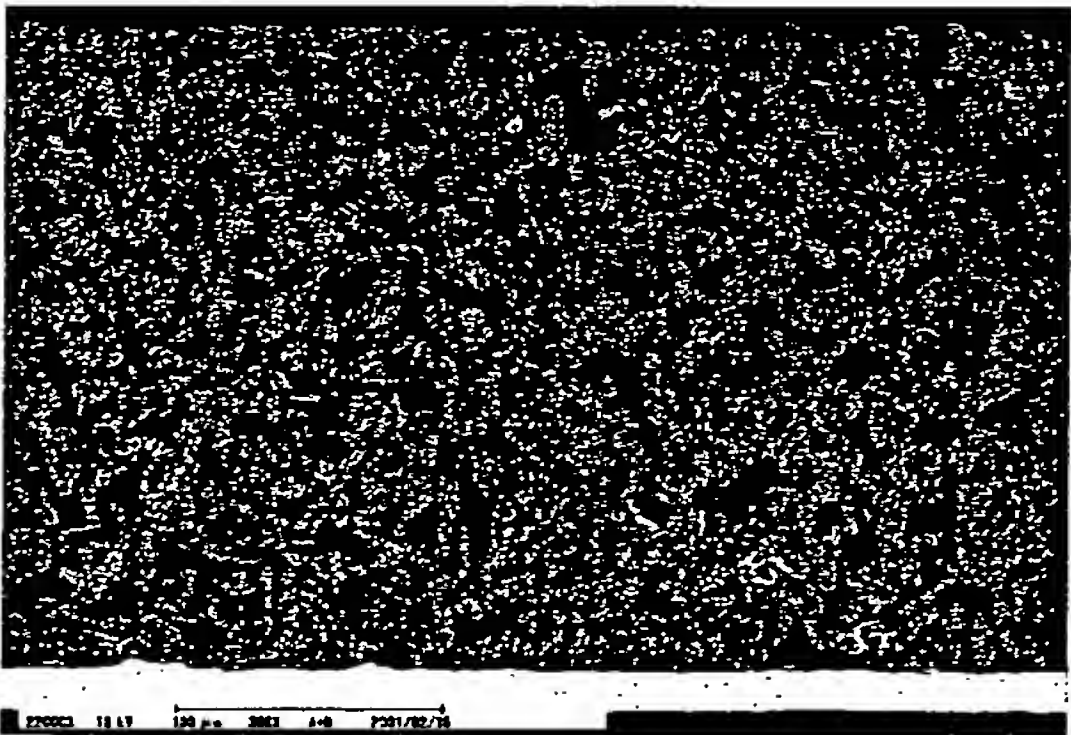
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極

(57) 【要約】

【課題】 負極の活物質自体の配向性を改善する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵、放出しうる黒鉛粒子を主構成材料とし、結着剤および非金属導電剤を含む合剤層を集電体上に形成した非水電解質二次電池用負極において、前記黒鉛粒子は、平均粒子径が10～25μmで、かつ比表面積が1.0～5.0m²/gであり、前記合剤層のX線回折により得られる前記黒鉛粒子の格子面（110）と（004）に対応するピークの強度比Rが0.4以上であり、前記合剤層は、合剤層を集電体上に形成する形成工程において、その一部の工程または全部の工程が前記集電体に垂直な磁界中で形成されたものである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを吸蔵、放出しうる黒鉛粒子を主構成材料とし、結着剤および非金属導電剤を含む合剤層を集電体上に形成した非水電解質二次電池用負極において、
前記黒鉛粒子は、平均粒子径が $10 \sim 25 \mu\text{m}$ で、かつ比表面積が $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記合剤層のX線回折により得られる前記黒鉛粒子の格子面(110)と(004)に対応するピークの強度比 $R(I_{110}/I_{004})$ が0.4以上であり、
前記合剤層は、合剤層を集電体上に形成する形成工程において、その一部の工程または全部の工程が前記集電体に垂直な磁界中で形成されたものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

10

【請求項2】

前記磁界は、集電体の移送路の集電体に垂直な方向での両側において、複数の電磁石または永久磁石が両側で対をなすよう対向させ、かつ前記移送路に沿って配置されてなる一組の配向磁石部により発生させるようにした請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項3】

前記配向磁石部は電磁石からなり、印加する磁界は交流磁界である請求項2記載の非水電解質二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は非水電解質二次電池用負極に関し、特に好適な製造法により作成された高特性の負極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

非水電解質二次電池に用いられる負極は、銅箔集電体上に、リチウムを吸蔵、放出することができる黒鉛材料を主構成材料とし、結着剤等を加えたペーストを塗布、乾燥し、所定の大きさに切断して作製していた。

【0003】

非水電解質二次電池では、高率放電特性や急速充電特性の向上が求められており、電極の導電率を向上させるために特許文献1には、活物質と導電剤を含む合剤を電極基体上に形成される電極において、導電剤が電極基体に対して垂直な方向に一次元的配列、または少なくとも配列ベクトルが電極基体面に対して垂直な方向に主成分を有する技術が開示されている。

30

【0004】

これは電極に磁場を印加することにより、電極中の導電剤を磁場の方向に配向し導電剤相互を電氣的に連続して配列させて連続導電ネットワークを形成するものである。

【0005】

【特許文献1】

特開平4-17264号公報

【0006】

40

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これでは導電剤と電極基体の間には連続導電ネットワークを形成することができて少ない導電剤量で有効な効果を得ることができるが、活物質に関しては改良がなく、負極全体の電極反応効率や導電効率を向上させることはできなかった。

【0007】

本発明は、このような課題を解決するものであり、非水電解質二次電池用負極全体において黒鉛材料のリチウムイオンの吸蔵、放出反応を効率良く行い、導電効率を向上させて、電池の急速充電特性、高率放電特性を向上させるために、負極の活物質自体の配向性を改善することを目的とするものである。

【0008】

50

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、本発明は、黒鉛粒子と結着剤および導電剤を含む合剤層を集電体上に形成した非水電解質二次電池用負極において、黒鉛粒子として好適なものを用い、さらに合剤層を集電体上に形成する形成工程において、その一部の工程または全部の工程が前記集電体に垂直な磁界中で形成されたものである。

【0009】

この方法により、ペースト状の合剤層を集電体上に形成した後、まだ合剤が乾かないうちに合剤に磁場を印加するので、層状の黒鉛粒子の黒鉛層が集電体に対して垂直に配列されやすい。そして、磁場印加後または印加と同時に速やかに乾燥を行うので垂直に配列された黒鉛層をその状態で固定できる。

10

【0010】

この結果、負極の黒鉛粒子を確実に、その黒鉛層を集電体に対し垂直に配向できるため、電池の充放電時にはリチウムイオンの吸蔵、放出反応を効率良く進めることができ、電池の急速充電特性、高率放電特性、低温時の充放電特性を向上させることができる。

【0011】**【発明の実施の形態】**

本発明は、リチウムを吸蔵、放出しうる黒鉛粒子を主構成材料とし、結着剤および非金属導電剤を含む合剤層を集電体上に形成した非水電解質二次電池用負極において、前記黒鉛粒子は、平均粒子径が $10 \sim 25 \mu\text{m}$ で、かつ比表面積が $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記合剤層のX線回折により得られる前記黒鉛粒子の格子面 (110) と (004) に
対応するピークの強度比 $R(I_{110}/I_{004})$ が 0.4 以上であり、前記合剤層は、
合剤層を集電体上に形成する形成工程において、その一部の工程または全部の工程が前記
集電体に垂直な磁界中で形成されたものである。

20

【0012】

本発明で用いられる負極材料の黒鉛粒子としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の従来公知の黒鉛材料が使えるが、黒鉛の結晶性の高い 1400°C 以上で熱処理されたものが好ましい。また、鱗片状や板状などの形状であると本発明の効果が大きく現れる。

【0013】

本発明の黒鉛粒子は、平均粒子径が $10 \sim 25 \mu\text{m}$ で、かつ比表面積が $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。黒鉛粒子の平均粒子径は $10 \mu\text{m}$ を下回る場合には充放電サイクル寿命特性が低下し、平均粒子径が $25 \mu\text{m}$ を上回ると放電特性が低下する。黒鉛粒子の比表面積は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を下回る場合には放電特性が低下し、 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を上回る場合には著しく充放電サイクル寿命特性が低下する。

30

【0014】

負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさないもので、磁界の影響の受け難い銅あるいは銅合金が好ましい。

【0015】

負極材料とともに用いる合剤には、非金属導電剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。

40

【0016】

以上述べた負極において、前記合剤層のX線回折により得られる前記黒鉛粒子の格子面 (110) と (004) に対応するピークの強度比 R が 0.4 以上であるのが好ましい。 R が 0.4 未満であるとサイクル寿命特性や、高率放電レートでの寿命劣化が大きい。

【0017】

本発明の合剤層は、合剤層を集電体上に形成する形成工程において、その一部の工程または全部の工程が前記集電体に垂直な磁界中で形成されたものであるもので、前述のような配向の負極が得られる。

50

【0018】

一例として、平均粒径 $15\mu\text{m}$ ピッチ系塊状黒鉛100重量部に結着剤としてスチレンーブタジエン共重合体の47%水溶性ディスパージョン3重量部を混合し、さらに増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース1%水溶液1重量部と導電剤としてアセチレンブラック(AB)を2重量部を混合し、ペースト状合剤としたものを、薄さ 1mm のガラス板に落とし、ギャップ $100\mu\text{m}$ のバーコーターに通した。この試料を、2つ作成し、湿潤状態で、一つはガラス板の下に磁石(マグテック社製MC0033)を置き、もう一つはそのままの状態で、それぞれ乾燥させた。

【0019】

図1は、磁石ありで乾燥させたものの断面の走査電子顕微鏡(SEM)写真であり、図2は、磁石無しで乾燥させたものの断面のSEM写真である。図1は、活物質の塊状黒鉛が、ガラス面に対して垂直に配向しており、そのため、厚さも膨らんでいる。それに対し、図2では、塊状黒鉛がガラス面に対して平行に並び、厚さも小さくなっている。塊状黒鉛は、鱗片状黒鉛ほど顕著ではないが、板状であり従来は図2のように、ガラス面に対して平行に並び、したがってピークの強度比Rも小さくなる。

10

【0020】

合剤層を集電体上に形成する形成工程では、黒鉛粒子と結着剤および導電剤を含むペースト状の合剤を金属箔からなる集電体上に塗布後、磁界中へ侵入させ前記黒鉛粒子を配向させる工程を行ない、その後、磁界中でまたは磁界をかけないで塗布されたペーストを乾燥する工程を行なう。

20

【0021】

また、その他の形成工程としては、黒鉛粒子と結着剤および導電剤を含むペースト状の合剤を金属箔からなる集電体上に、磁界中で塗布し、塗布と同時に黒鉛粒子を配向させる工程を行ない、その後、磁界中でまたは磁界をかけないで塗布されたペーストを乾燥する工程を行なう工程がある。

【0022】

この磁界は、集電体の移送路の集電体に垂直な方向での両側において、複数個の電磁石または永久磁石が両側で対をなすよう対向させ、かつ移送路に沿って配置されてなる一組の配向磁石部により発生させるようにするのが好ましい。

【0023】

図3から5にこれらの製造装置の実施の形態の概念図を示す。

30

【0024】

図3(a)においてフープ1から引き出された集電体2がローラー3で移動している。ペースト4をためたスリット5により合剤層6が集電体2上に塗布され、集電体2の移送路の上下両側に対をなすように対向させた磁石7a、7bが配置されている。ここで対をなすというのは、磁石7aと磁石7bが、お互いが引かれ合うように異極で向かい合っていることである。この実施の形態では、磁石7aがN極を集電体2に向けており、磁石7bはS極を集電体2に向けている。

もちろん、逆に磁石7aがS極を集電体2に向け、磁石7bはN極を集電体2に向けても構わない。磁石7a、7bからなる配向磁石部により発生した集電体2に垂直な磁界により、黒鉛粒子が配向し、その後、乾燥炉8にて合剤層6が乾燥され、黒鉛粒子の配向が固定する。本実施の形態では、乾燥炉8では、磁界をかけていないが、この乾燥炉8内においても磁界をかけても構わない。また、配向磁石部は、複数の磁石を移送路に沿ってならべても構わない。

40

【0025】

図3(b)には、配向磁石部の斜視図を示す。磁石7a、7bは、永久磁石を使用しているが、ローレンツコイル等の電磁石でも構わない。

【0026】

また、図4に示すように、集電体2の両側にペースト4をためたスリット5があり、集電体2の両側に塗布された合剤層6を、集電体2の移送路の左右両側に対をなすように対向

50

させた磁石 7 a、7 b により発生させた集電体 2 に垂直な磁界に通すことにより、合剤層 6 中の黒鉛粒子を配向させることもできる。本実施の形態においても、その後、乾燥炉 8 にて合剤層 6 が乾燥され、黒鉛粒子の配向が固定する。本実施の形態では、乾燥炉 8 では磁界をかけていないが、この乾燥炉 8 内においても磁界をかけても構わない。また配向磁石部は複数の磁石を移送路に沿ってならべても構わない。

【0027】

さらに他の実施の形態としては、図 5 のように磁石 7 c 内に差し込まれたノズル 9 からペースト 4 を噴出させ、ペースト 4 を塗布すると同時に、磁石 7 a、7 b からなる配向磁石部により発生した集電体 2 に垂直な磁界により、黒鉛粒子を配向させる。その後、乾燥炉 8 にて合剤層 6 が乾燥され、黒鉛粒子の配向が固定する。本実施の形態でも、乾燥炉 8 では、磁界をかけていないが、この乾燥炉 8 内においても磁界をかけても構わない。また配向磁石部は複数の磁石を移送路に沿って並べて黒鉛粒子の配向性を高めるようにしても構わない。

10

【0028】

図 5 (b) には、配向磁石部の斜視図を示す。磁石 7 c、7 d は、ローレンツコイル等の電磁石を使用するのが好ましいが、永久磁石でも構わない。

【0029】

以上述べた実施の形態において配向磁石部は電磁石からなり、印加する磁界は交流磁界であるのが好ましい。

【0030】

これは、交流磁界により磁極が反転した場合に黒鉛粒子に逆のモーメントがかかることにより黒鉛粒子がペースト 4 内で振動し、より配向しやすくなるためである。

20

【0031】

【実施例】

以下、本発明の具体例について詳細に説明する。

【0032】

(電池の製作)

まず、以下に説明する本発明の実施例として角型電池を作成した。サイズは、厚さ 5 mm、幅 30 mm、高さ 48 mm であり、設計容量は 720 mAh である。

【0033】

正極板は合剤である LiCoO_2 に導電剤として炭素粉末を、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン樹脂ディスパージョンを混合し、さらに増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース水溶液を混合したものをアルミニウム箔集電体上に塗着して正極合剤層を形成し、乾燥後圧延して所定の厚みに調整し、所定寸法に切断したものである。これには正極リードがスポット溶接されている。本実施例で使用した LiCoO_2 として (表 1) に示す粒径および比表面積が違う活物質 A から V を用意した。

30

【0034】

【表 1】

活物質	粒径 [μm]	比表面積 [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	活物質	粒径 [μm]	比表面積 [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]
A	7.2	6.2	L	20	2.4
B	8	6.2	M	20	2.2
C	8	5.8	N	25	1.8
D	9.6	5	O	25	1.5
E	10.1	5	P	25	1.0
F	10	5.2	Q	26	1.0
G	10	5.4	R	27	1.0
H	14.8	3.2	S	30	1.0
I	15	3.2	T	30	1.0
J	15	2.8	U	30	0.9
K	15	3.4	V	34	0.8

10

【0035】

負極板の作成では平均粒径 $15\mu\text{m}$ ピッチ系塊状黒鉛 100 重量部に結着剤としてスチレン-ブタジエン共重合体の 47% 水溶性ディスパージョン 3 重量部を混合し、さらに増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース 1% 水溶液 1 重量部と導電剤としてアセチレンブラック (AB) を 2 重量部を混合したものをペースト状合剤とした。

20

【0036】

ペーストを図 3 に示した方法で、連続的に幅 25 cm の銅箔集電体上に展開後、集電体の両側にコイル断面が $15\text{cm} \times 15\text{cm}$ の正方形で、長さ 70 cm、幅 50 cm の矩形のローレンツコイルを対にして、コイル間を 9 cm 空けて配置し、所定の定電圧で制御した磁界を印加して黒鉛粒子を配向させた。そして乾燥させた後、反対側を同じように塗工し、圧延して所定の厚みに調整し、所定寸法に切断することにより極板を作製した。これにも負極リードがスポット溶接されている。

【0037】

次に、これら正、負極板の間にポリプロピレン製セパレータを配し、全体を渦巻状に巻回して極板群を構成した。この極板群の上部に上部絶縁板を配置して電池ケースに挿入後、所定量の電解液を注入し、組み立て封口板でケースを密封して完成電池とした。なお、電解液には、1.2 モルの六フッ化リン酸リチウムをエチルメチルカーボネイトとエチレンカーボネイトとの混合溶液中に溶かしたものをを用いた。この電池は試作直後では放電状態にあり、充電から開始する。

30

【0038】

(実験 1)

まず、黒鉛材料の格子面 (110) と (004) に対応するピークの強度比 R の最適範囲を調べるために、活物質 I を用いて、ローレンツコイルに直流電圧を印加した。その時、活物質にかかる磁束密度は計算により求めた。ローレンツコイルへの印加電圧を (表 2) に示すように、種々の値に変えて電池 1~6 を作製した。これらの電池を用いて電池のサイクル寿命特性を測定した。サイクル寿命特性試験は、充電電流 720 mA (1.0 C)、終止電圧 4.2 V の定電流定電圧充電、放電電流 1.0 C、終止電圧 3.0 V の定電流放電とし、20℃ で充放電を繰り返した。また、20℃、144 mA (0.2 C) 放電容量を 100% とした場合の 20℃、1440 mA (2.0 C) での放電容量比を示す。(表 2) に電池 A~F に用いた負極極板の R と 10 サイクル目容量を 100% とした場合の、300 サイクル目の容量維持率、初期容量ならびに 20℃、0.2 C 放電容量を 100% とした場合の 20℃、2.0 C での放電容量比を同じく示す。

40

【0039】

【表 2】

50

	電圧 [V]	磁束密度 [mT]	磁場印加 前R	磁場印加 後R	容量維持 率[%]	2C/0.2C [%]
電池 1	0	—	0.21	—	42	30
電池 2	1	150	0.21	0.25	45	30
電池 3	2	300	0.21	0.42	61	51
電池 4	4	600	0.21	0.61	72	73
電池 5	6	800	0.21	1.02	85	88
電池 6	8	1200	0.21	1.03	87	88

10

【0040】

(表2)より2V以上の周波数ではRが大きくなっている。また、容量維持率の結果から、Rが0.4より大きい電池のサイクル寿命特性が向上していることがわかった。

【0041】

これらRが0.4より小さい電池を分解して、観察すると、負極板中の電解質の枯れが見られた。これより、Rが0.4未満では充放電サイクルを繰り返すうちに極板の膨張、収縮によって極板中の電解質が追い出されてしまい、電解質との濡れ性の悪さから追い出された電解質が極板中に戻りにくいため、充放電サイクルを繰り返すうちに極板中の電解質が失われ、有効反応面積が減少していき、容量劣化を起こすことがわかった。

【0042】

20

また、20℃においては2.0Cの放電レートはRが0.4未満になると容量劣化が大きいことがわかった。

【0043】

このレート容量劣化の大きいRが0.4未満の電池を分解し、観察すると、負極板に電解質が十分含浸されていないことが分かった。これによりRが0.4未満になると合剤の多孔度が下がり、電解質との濡れ性が低下するために、特に高負荷放電及び低温放電時の分極が大きくなって高負荷放電特性が悪化することがわかった。

【0044】

以上のように負極合剤に黒鉛粉末を用いて黒鉛材料の格子面(110)と(004)に対応するピークの強度比Rを0.4以上とすれば、サイクル寿命特性ならびに高負荷放電特性を向上させることができる。

30

【0045】

(実験2)

次に、交流磁場を印加したときを調べるため、活物質Iを用いて、ローレンツコイルへの印加周波数を(表3)に示すように種々の値に変えて電池7～13を作製した。そして、(実験1)と同様の電池の充放電試験および充放電サイクル寿命試験を行った。その結果を(表3)に示す。

【0046】

【表3】

	周波数 [Hz]	磁束密度 [mT]	磁場印加 前R	磁場印加 後R	容量維持 率[%]	2C/0.2C [%]
電池 7	0	600	0.21	0.61	72	73
電池 8	1	400	0.21	0.82	79	81
電池 9	5	80	0.21	1.03	86	87
電池 10	10	40	0.21	1.21	88	93
電池 11	50	8	0.21	0.97	81	83
電池 12	100	4	0.21	0.76	75	79
電池 13	200	2	0.21	0.63	73	77

40

50

【 0 0 4 7 】

(表 3) より 5 すべての周波数では R が大きくなっている。これは、交流磁界により磁極が反転した場合に、黒鉛粒子に逆のモーメントがかかることにより黒鉛粒子がペースト内で振動し、より配向しやすくなり黒鉛材料の (1 1 0) 面が集電体に垂直に配向したためと考えられる。

【 0 0 4 8 】

さらに、10 Hz あたりで極大値を見せるが、これは定電圧制御のため印加周波数を高くすると流れる電流が小さくなり、磁場の強さも弱まるためであり、交流磁場による振動の効果と磁場の強さが相反するためであると考えられる。

【 0 0 4 9 】

10

(実験 3)

次に負極板の活物質粒子の平均粒子径の最適範囲を調べるために、平均粒子径を種々の値に変えた黒鉛粒子を、印加周波数を 50 Hz とし磁場を印加して電池を作製した。そして、(実験 1) と同様の電池の充放電試験および充放電サイクル寿命試験を行った。その結果を (表 4) と (表 5) に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 4】

	活物質	磁場印加前 R	磁場印加後 R	容量維持率 [%]	2C/0.2C [%]
電池 14	B	0.23	0.25	30	32
電池 15	C	0.21	0.24	29	35
電池 17	F	0.22	0.45	64	78
電池 18	G	0.21	0.47	67	76
電池 19	I	0.21	0.69	85	94
電池 20	J	0.21	0.70	87	91
電池 21	K	0.21	0.67	83	96
電池 22	L	0.22	0.58	78	88
電池 23	M	0.20	0.57	76	85
電池 24	N	0.19	0.48	78	78
電池 25	O	0.20	0.47	76	76
電池 26	S	0.18	0.20	35	25
電池 27	T	0.19	0.21	33	22
電池 28	U	0.17	0.22	27	19

20

30

【 0 0 5 1 】

【表 5】

	活物質	磁場印加前 R	磁場印加後 R	容量維持率 [%]	2C/0.2C [%]
電池 29	A	0.22	0.24	31	32
電池 30	C	0.21	0.23	29	35
電池 31	D	0.22	0.52	77	85
電池 32	E	0.21	0.51	75	87
電池 33	H	0.20	0.67	85	94
電池 34	I	0.21	0.71	87	96
電池 35	P	0.18	0.41	73	82
電池 36	Q	0.19	0.43	71	79
電池 37	R	0.18	0.44	75	83
電池 38	U	0.17	0.19	27	19
電池 39	V	0.18	0.19	23	21

10

【0052】

(表4)に示したように、黒鉛粒子の平均粒子径は $10\mu\text{m}$ を下回る場合には、磁場の印加前後においてRの変化量はほとんどなく、充放電サイクル寿命特性が著しく低下した。平均粒子径が $25\mu\text{m}$ を上回ると磁場の印加前後においてRの変化量はほとんどなかった。これは、粒子径が大きすぎるため、黒鉛粒子がペースト内で振動しにくく、配向できないため、著しく放電特性が低下した。また、(表5)に示したように、黒鉛粒子の比表面積は $1.0\text{m}^2/\text{g}$ を下回る場合には著しく放電特性が低下し、 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ を上回る場合には著しく充放電サイクル寿命特性が低下した。これらにより、黒鉛粒子の平均粒子径は $10\sim 25\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、比表面積は $1.0\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であることが好ましい。

20

【0053】

【発明の効果】

以上のように、本発明の非水電解質二次電池では負極上で黒鉛粒子が集電体に対して垂直な方向に配向しているので、黒鉛材料へのリチウムイオンの吸蔵、放出が効率良く行われ、負極全体の反応性や導電性が向上して、電池の急速充電特性、高率放電特性、低温時の充放電特性を改善することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】磁石ありで乾燥させたものの断面SEM写真

【図2】磁石無しで乾燥させたものの断面SEM写真

【図3】(a)本発明の一実施の形態の製造装置の概念図

(b)上図の配向部磁石部の斜視図

【図4】本発明の第2の実施の形態の製造装置の概念図

【図5】(a)本発明の第3の実施の形態の製造装置の概念図

(b)上図の配向部磁石部の斜視図

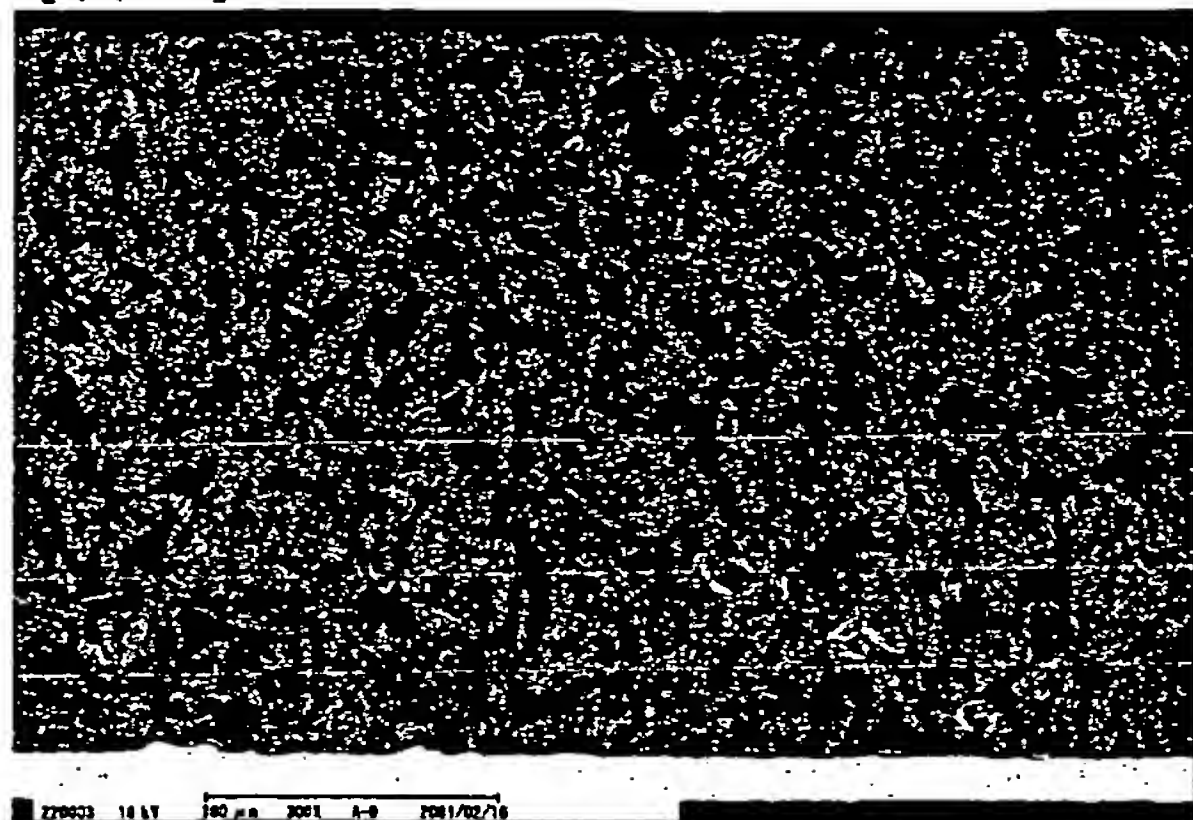
40

【符号の説明】

- 1 フープ
- 2 集電体
- 3 ローラー
- 4 ペースト
- 5 スリット
- 6 合剤層
- 7 a、7 b、7 c、7 d 磁石
- 8 乾燥炉
- 9 ノズル

50

【図 1】

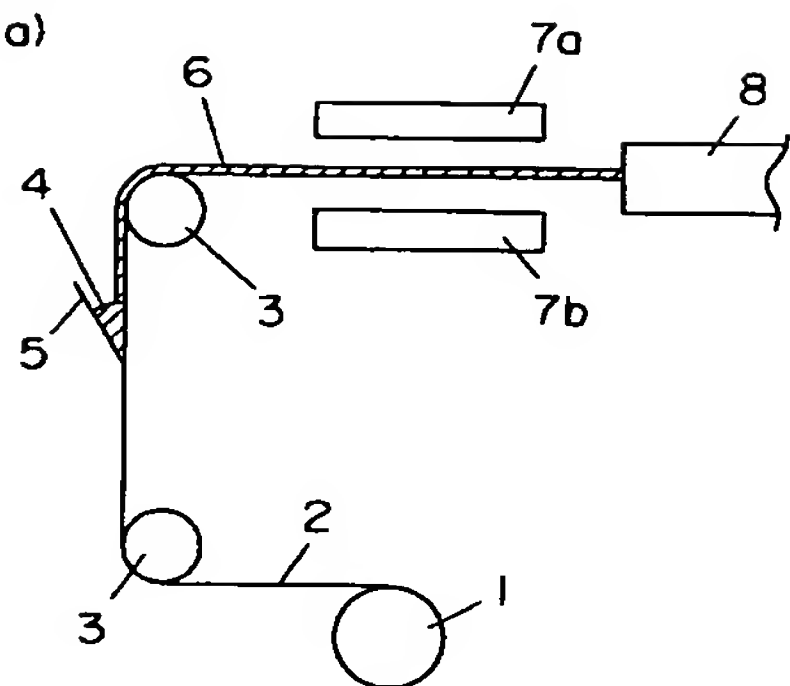


【図 2】

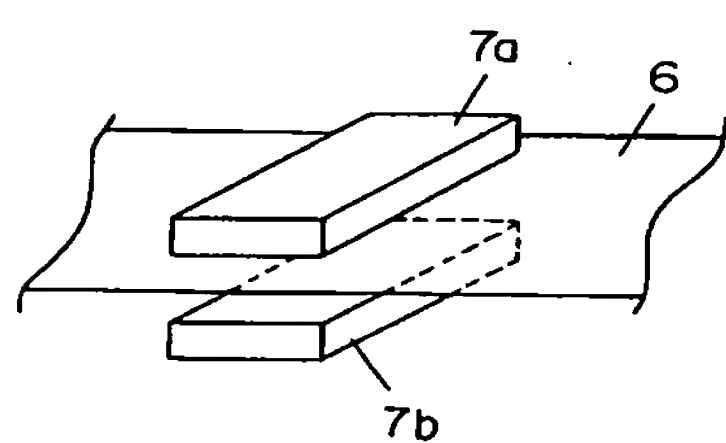


【図 3】

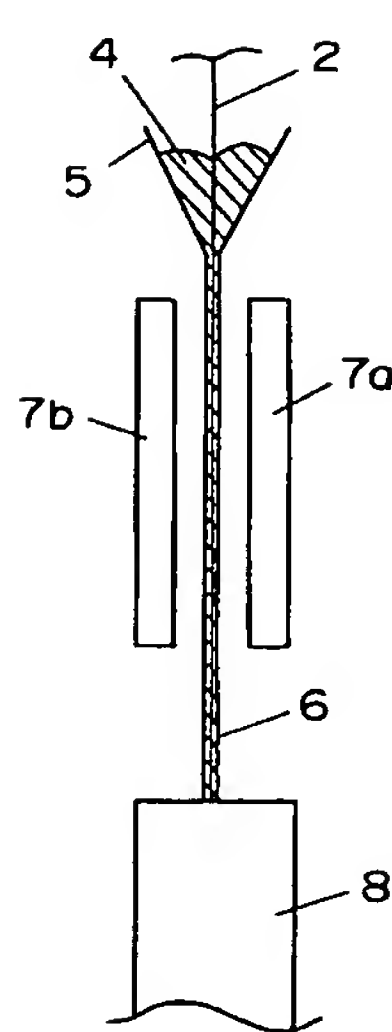
(a)



(b)

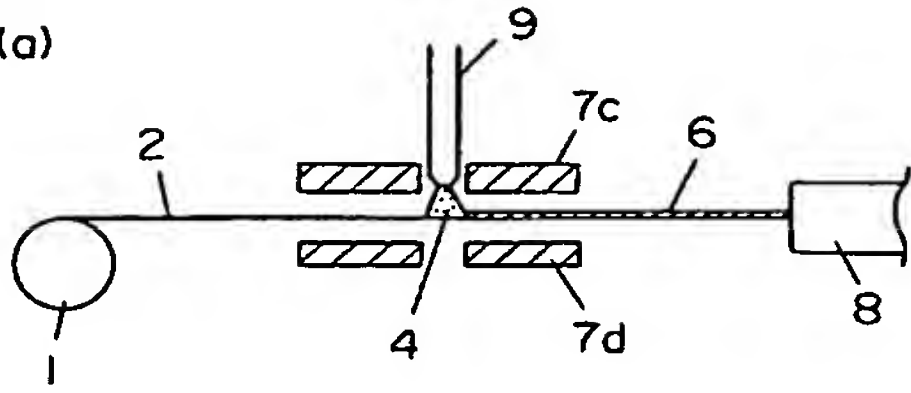


【図 4】

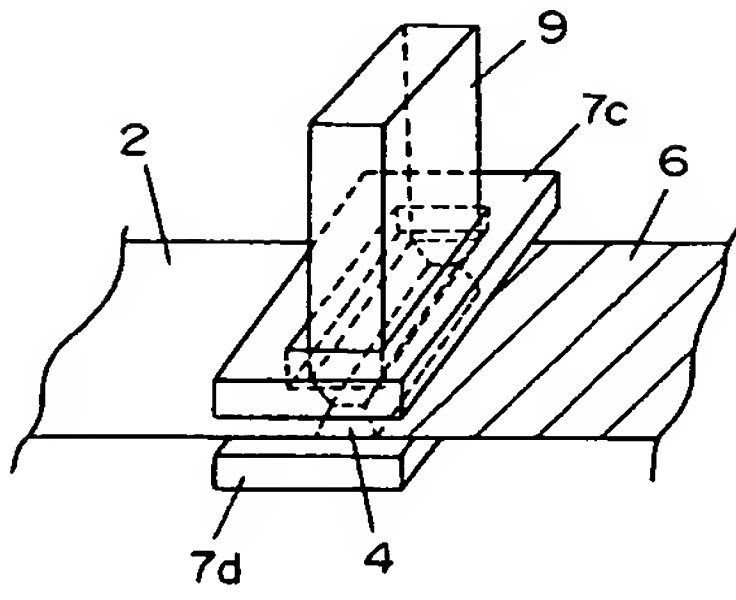


【図 5】

(a)



(b)



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA06 BA17 CA08 CB08 DA03 FA17 GA01 GA27 HA05
HA07 HA12 HA13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.